

М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, *М.В. ВЕДЬ*, канд. техн. наук,
Т.П. ЯРОШОК, канд. техн. наук, *О.В. БОГОЯВЛЕНСЬКА*,
М.В. БАНИНА, НТУ «ХПІ»

АНОДНА ПОВЕДІНКА АЛЮМІНІЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ДИФОСФАТУ

Досліджено початкові стадії процесу формування мікродугових анодних покриттів на алюмінії з розчинів дифосфату та з домішками кобальту сульфату. За сукупністю кінетичних параметрів, що отримані з використанням потенціодинамічного методу, визначено стадії перебігу анодного процесу. Визначено вплив домішок на механізм та кінетику початкових стадій формування анодних плівок, отримано оксидні покриття на алюмінії мікродуговим методом у гальваностатичному режимі. Склад анодних плівок визначено з використанням рентгеноструктурного аналізу.

The incipient states of microarc shaping anode coatings process on aluminium from solutions of diphosphate and additives of a cobalt sulfas are investigated. On a population of kinetic parameters with potentiodynamic method usage a stages of of anode process weep are studied. Influencing additives on the gear and kinetics of incipient states of shaping of anode covers is defined. The oxide coatings on aluminium by a microarc method in galvanostatic regime from diphosphate and additives of a cobalt sulfas electrolytes are obtained obtained. The structure of anode covers is defined with usage of X-ray crystallographic analysis.

У поточний час в багатьох технологічних процесах різних галузей промисловості застосовують метали, на поверхні яких сформовано оксидне покриття. Електролітичне нанесення на поверхню металів, зокрема алюмінію, оксидних плівок при підвищених формуючих напругах та густинах струму [1 – 5] відкриває нові можливості отримання анодних покриттів та суттєвого поліпшення функціональних властивостей виробів. Тож дослідження процесів формування анодних покриттів при високих напругах є актуальним.

Анодну поведінку алюмінію досліджували потенціодинамічним методом у водних розчинах дифосфату (0,01 моль/л) та з домішкою кобальту сульфату (0,01 моль/л) у присутності фонового електроліту - водного розчину натрій сульфату концентрацією 1 моль/л при швидкості розгортання потенціалу (s) 10^{-1} В/с. Мікродугові оксидні (МДО) покриття отримували у гальваностатичному режимі густиною струму $2,5 \text{ А/дм}^2$ у дифосфатному електроліті та розчинах з домішкою кобальту сульфату з концентрацією компонентів 1 моль/л та 0,2 моль/л, відповідно. Фазовий склад анодних плівок

визначали методом рентгенографічного аналізу з використанням рентгенівського дифрактометру ДРОН-3М.

На початкових стадіях анодного процесу у розчині дифосфату при зміні потенціалу від стаціонарного ($E_{ст} = -1,05$ В) в позитивний бік спостерігають різке збільшення струму, що свідчить про розчинення алюмінію в активному стані (рис. 1).

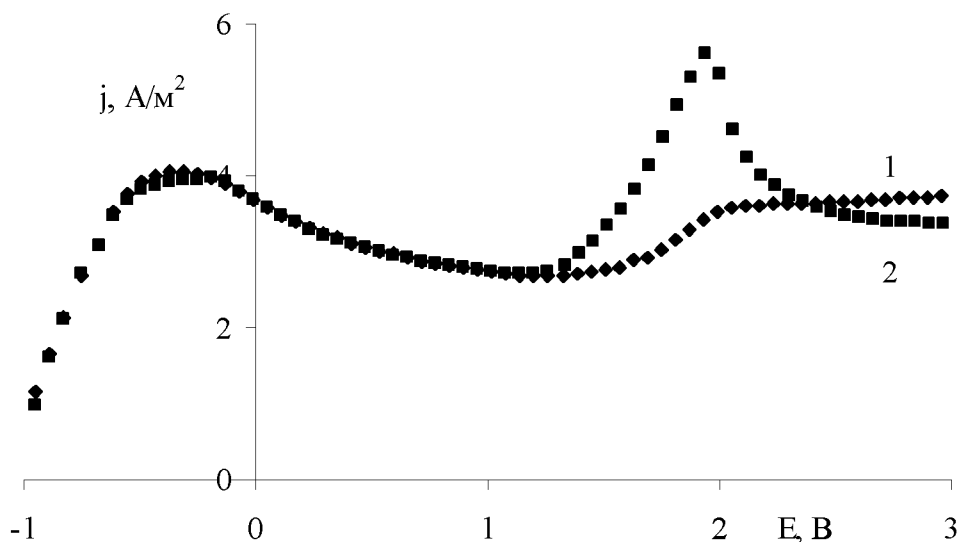
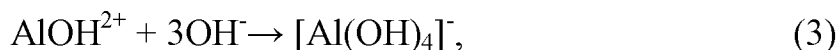
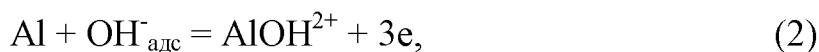
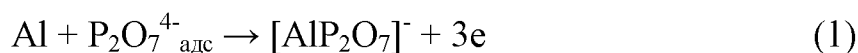
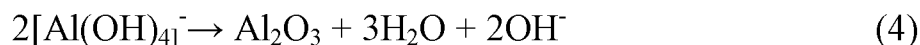


Рис. 1. Вольтамперограми алюмінію у розчинах:
1 – 0,01 моль/л дифосфату, 2 – з домішкою сульфату кобальту 0,01 моль/л

В інтервалі потенціалів $-0,40 \div -0,45$ В струм досягає максимального значення з наступним спадом та подальшою стабілізацією в інтервалі потенціалів $0,30 \div 1,35$ В. Це свідчить про формування на поверхні алюмінію оксидної плівки з високими діелектричними властивостями та можливою адсорбцією проміжних сполук на поверхні металу за схемою:



а пасивація металу відбувається за рахунок утворення фазового оксиду за реакцією:



При подальшому зсуві потенціалу до $2,0 \div 2,3$ В – спостерігається хвиля, що віддзеркалює можливу адсорбцію компонентів електроліту. Вольтамперні залежності у кобальтвмісних розчинах за геометрією ідентичні отриманим з дифосфатного електроліту (див. рис. 1). Можна припустити, що механізм перебігу реакцій на початкових стадіях поляризації у кобальтвмісних розчинах збігається з запропонованим для дифосфатного. Однак у присутності Co^{2+} -іонів при потенціалах $1,8 - 2,0$ В спостерігається пік, висота якого за значенням струму перевищує перший пік. Такий хід вольтамперограми свідчить про зміну механізму анодного процесу та ускладнення формування діелектричної плівки. Можна припустити, що цей пік відповідає окисненню Co^{2+} -іонів до більш високого ступеня.

Для зразків, що піддавали мікродуговому оксидуванню, отримані хронограми напруги мають класичний характер [6] (рис. 2), на яких спостерігають три характерні області процесу.

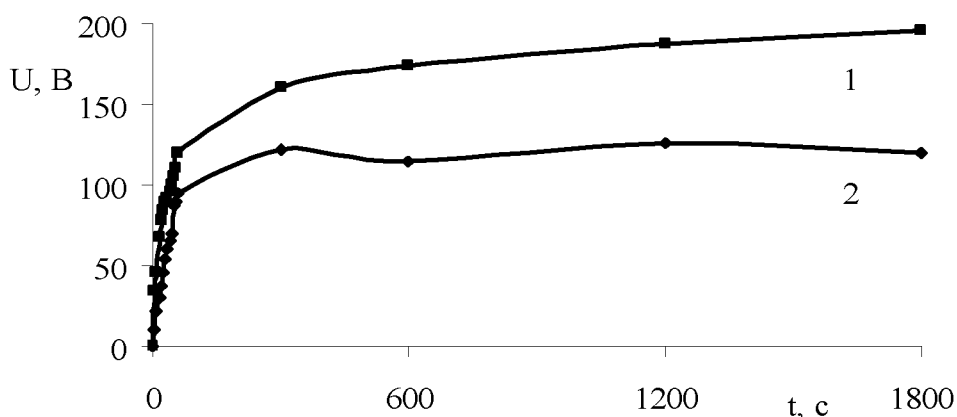


Рис. 2. Залежність напруги формовки від часу анодування алюмінію у електролітах:
1 – дифосфатному, 2 – з домішкою кобальту

Перша – до напруги іскріння (U_i), на якій напруга зростає за лінійним законом, друга – іскріння (залежність зростання напруги відхиляється від лінійної, а на поверхні зразка, у першу чергу на дефектних ділянках, з'являються окремі іскри, що стохастично переміщуються по поверхні), та третя – мікродугова, яка характеризується невеликою зміною напруги, при цьому візуально спостерігається об'єднання іскр у електричну дугу. Встановлено, що на першій ділянці формується фазовий оксид складу Al_2O_3 . У дифосфатному електроліті (рис. 2) початок іскріння ($U_i = 130$ В) спостерігають у перші секунди процесу, а кінцева напруга (U_k) складає 190 В. У

присутності Co^{2+} -іонів отримано ідентичну за геометрією залежність, однак значення напруги іскріння (U_i) та кінцевої напруги формовки (U_k) мають менші значення і складають 100 В та 160 В, відповідно. Хід хронограм у другій та третій областях, а також значення U_i та U_k свідчать про включення до складу оксидної плівки компонентів електроліту, що робить її більш електропровідною.

В процесі анодування зразків у дифосфатному електроліті отримали дрібнокристалічну компактну оксидну плівку світлосірого забарвлення з високою адгезією до підкладки, стійку до механічних руйнувань. При додаванні кобальту сульфату вона набуває матового світлосірого кольору з включенням до складу покриття сполук кобальту у вигляді дрібних крапель темно-синього кольору. За результатами фазового аналізу виявлено, що покриття, отримані з дифосфатного електроліту, складаються з γ - та $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ та AlPO_4 , а покриття, отримані з кобальтвмісного електроліту, містять у своєму складі γ - та $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlPO_4 , CoO та CoOOH .

За результатами проведених досліджень визначені початкові стадії МДО-процесу та встановлено можливість формування мікродугових оксидних покриттів на алюмінії з електролітів, що містять дифосфат лужного металу та домішки кобальту сульфату. Рентгеноструктурним аналізом визначено, що покриття, отримані з кобальтвмісних електролітів, містять у своєму складі сполуки кобальту, які є перспективними для використання у каталізі і захисті металів від корозії.

Список літератури: 1. Руднев В.С., Гордиенко П.С., Коньшин В.В. и др. // Электрохимия, – 1996. – Т. 32. – № 10. – С. 1242. 2. Килин К.Н., Руднев В.С., Недозоров П.М. и др. // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – № 3. – С. 285 – 291. 3. Руднев В.С., Яровая Т.П., Богута Д.Л. и др. // Матер. Междунар. конф. «Кораблестроение и океанотехника. Проблемы и перспективы. “SOPP-98”». Владивосток: ДВГТУ, – 1998. – Ч. 2. – С. 98. 4. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. – Владивосток: Дальнаука, – 1999. – 233 с. 5. Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов. – М. : Мир. – 1990. – 272 с. 6. Белеванцев В.И., Терлеев О.П., Марков Г.А. и др. // Защита металлов. – 1998. – Т. 34. – № 5. – С. 469 – 484.

Надійшла до редакції 22.10.07